

1121890774  
PCT/JP00/00562

日本国特許庁 02.02.00  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

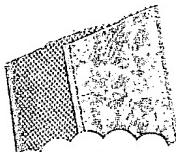
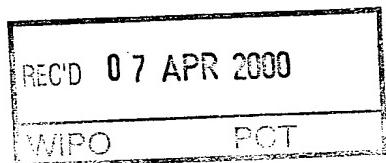
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 1999年10月 1日

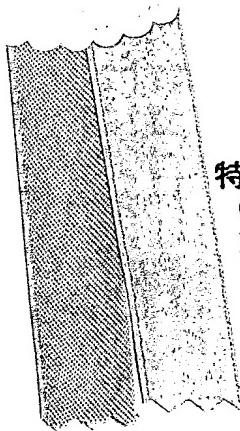
出願番号  
Application Number: 平成11年特許願第282011号

出願人  
Applicant(s): 株式会社ジャパンエナジー



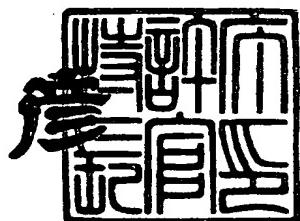
PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月24日



特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆



出証番号 出証特2000-3014083

【書類名】 特許願

【整理番号】 KD110823A2

【提出日】 平成11年10月 1日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 33/00

H01L 21/22

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー 内

【氏名】 花房 幹夫

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー 内

【氏名】 佐藤 賢次

【特許出願人】

【識別番号】 000231109

【氏名又は名称】 株式会社ジャパンエナジー

【代理人】

【識別番号】 100090033

【弁理士】

【氏名又は名称】 荒船 博司

【電話番号】 03-3269-2611

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 027188

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光電変換機能素子および当該光電変換機能素子用基板の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

周期表第12(2B)族元素及び第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、基板とは異なる導電性を示す拡散源を基板表面に配置し、拡散によりp-n接合を形成する光電変換機能素子用基板の製造方法であって、

エッティング後に平坦な面が得られる面方位の基板面に上記拡散源を配置することを特徴とする光電変換機能素子用基板の製造方法。

【請求項2】

上記化合物半導体結晶基板が、ZnTe, ZnSe, ZnOの何れかであることを特徴とする請求項1記載の光電変換機能素子用基板の製造方法。

【請求項3】

上記エッティング後に平坦な面が得られる面方位の基板面は、(111)Zn面, (001)面, または(011)面であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の光電変換機能素子用基板の製造方法。

【請求項4】

上記エッティング後に平坦な面が得られる面方位の基板面は、(111)Zn面, (001)面, または(011)面から10度以内の傾き角度を有することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の光電変換機能素子用基板の製造方法

【請求項5】

上記拡散源を配置する前に、基板表面を化学的にエッティングすることを特徴とする請求項1～請求項4の何れかに記載の光電変換機能素子用基板の製造方法。

【請求項6】

上記化学的エッティングは、臭素酸系、または臭素系のエッチャントによるエッティングであることを特徴とする請求項5に記載の光電変換機能素子用基板の製造方法。

【請求項7】

上記請求項1から請求項6の何れかに記載の製造方法によって製造される光電変換機能素子用基板の裏面側に電極を形成して作製される光電変換機能素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、周期表第12(2B)族元素及び第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用いて作製されるLED(発光ダイオード)やLD(半導体レーザ)等の光電変換機能素子および当該光電変換機能素子用基板の製造方法に適用して有用な技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

周期表第12(2B)族元素及び第16(6B)族元素からなる化合物半導体(以下、II-VI族化合物半導体という。)は、CdTeを除き、一般にp型、n型の伝導型の自由な制御が困難であるため、これらの材料を用いて実用化された光電変換機能素子およびその製造方法は極めて少なく、限定された範囲に留まっている。

【0003】

例えばZnSe系の材料を用いて、光電変換機能素子としての発光ダイオードを作製する方法においては、GaAs基板上に分子線エピタキシャル成長法により何層ものZnSe系の混晶薄膜を形成し、その後に電極を形成してpn接合型の発光ダイオードを作製している。

【0004】

この発光ダイオードの作製に際して、ZnSe系材料は、熱平衡状態ではp型半導体の制御が困難であるため、ラジカル粒子ビーム源とよばれる特殊な装置を用いて、熱平衡状態ではないエピタキシャル成長法を適用して混晶薄膜を形成していた。

【0005】

このようなZnSe系の材料を用いた発光ダイオードとしては、例えば波長4

80 nmの青色LEDが試作されている。また、CdZnSe-ZnSeの量子井戸構造で青色LD（レーザダイオード）の作成が報告され、青色系デバイスとして注目されている。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記ZnSe材料系以外では、II-VI族化合物半導体を用いた光電変換機能素子およびその製造方法は未だ実用化されるに至っていない。

#### 【0007】

即ち、II-VI族化合物半導体を用いた光電変換機能素子の製造方法においては、II-VI族化合物半導体の導電型の制御が困難であるという物性に阻まれて、材料系が極めて限定されてしまうという問題があった。

#### 【0008】

また、導電型の制御を可能にするためにはエピタキシャル成長方法を用いるため生産性が低く、さらにラジカル粒子ビーム源などの高価な装置を必要とするため、製造コストも嵩むという難点を抱えていた。

#### 【0009】

そこで本発明者等は、上記課題に取り組み、II-VI族化合物半導体単結晶基板を用い、基板とは異なる導電性を示す拡散源を基板表面に配置し、熱拡散によりpn接合を形成する光電変換機能素子の製造方法を提案した（特願平11-29138号）。

#### 【0010】

ところが、その後の研究継続により、上記製造方法によって製造した光電変換機能素子の特性は、拡散源を配置する基板の面方位に強く依存し、上記製造方法は、発光効率の良い発光ダイオード等を安定して作製するには十分でないことが判明した。

#### 【0011】

本発明は、上述のような問題を解決すべくなされたものであり、周期表第12(2B)族元素及び第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、熱拡散によるpn接合を形成し、発光効率の良い光電変換機能素子をより安定

して作製できる光電変換機能素子用基板の製造方法を提供することを主な目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明に係る光電変換機能素子用基板の製造方法は、周期表第12（2B）族元素及び第16（6B）族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、基板とは異なる導電性を示す拡散源を基板表面に配置し、拡散によりp-n接合を形成する光電変換機能素子用基板の製造方法であって、エッチング後に平坦な面が得られる面方位の基板面に上記拡散源を配置するようにしたものである。

【0013】

これにより、基板面方位を限定することにより、発光特性の面方位への依存性の影響を回避して、発光効率の良好な光電変換機能素子を安定して作製することができる。

【0014】

なお、上記化合物半導体結晶基板が、ZnTe, ZnSe, ZnOの何れかであるようにするとよい。

【0015】

また、上記エッチング後に平坦な面が得られる面方位の基板面は、（111）Zn面, (001)面, または(011)面であるようにするとよい。

【0016】

さらに、上記エッチング後に平坦な面が得られる面方位の基板面は、（111）Zn面, (001)面, または(011)面から10度以内の傾き角度を有するようにするとよい。

【0017】

また、上記拡散源を配置する前に、基板表面を化学的にエッチングするとしてもよく、この場合、臭素酸系、または臭素系のエッチャントでエッチングすることが好ましい。

【0018】

以下に、本発明者が、本発明に到るまでの考察内容及び研究経過について概説する。

#### 【0019】

まず、本発明者は、先に提案した「II-VI族化合物半導体単結晶基板を用い、基板とは異なる導電性を示す拡散源を基板表面に配置し、拡散によりp-n接合を形成する光電変換機能素子の製造方法」について研究を重ねた結果、上記製造方法によって製造した光電変換機能素子の特性は、拡散源を配置する基板の面方位に強く依存していることを発見した。

#### 【0020】

そして、種々の基板面方位に拡散源を配置して光電変換機能素子を作製する実験を繰り返し行った。

#### 【0021】

具体的には、II-VI族化合物半導体単結晶基板の種々の面方位のZnTe基板上に拡散源を蒸着し、熱拡散によりp-n接合を形成した。そして、その後、発光特性と基板品質の相関関係を調べた。

#### 【0022】

また、Al, In, Gaを種々の面方位のZnTe基板上に真空蒸着し、窒素雰囲気中で熱拡散を行った。その結果、(111)Te面以外の面では、基板の略全面から発光を確認することができたが、(111)Te面からは弱い発光しか確認することができなかった。そして、この原因を究明すべく、(111)Te面とその他の面を比較したところ、(111)Te面では基板エッチング後に面荒れを起こしていた。一方、(111)Te面以外の(111)Zn面、(001)面、(011)面では面荒れを起こしていないかった。

#### 【0023】

また、上記面荒れを起こしている表面に拡散源としてのAlを蒸着したところ、金属と基板表面の密着性が悪かった。したがって、熱拡散が部分的にしか生じないものと考えられる。実際に、(111)Te面に蒸着した拡散源は容易に剥がれる現象が確認されている。また、拡散の様子を面内で調べた結果、(111)Te面の拡散深さは均一ではなくバラツキが大きく、さらに、拡散していない

部分も多く観察された。一方、(111)Te面以外では、略均一に拡散していることが判った。

#### 【0024】

以上のことから、基板の表面の荒れが拡散の不均一性をもたらし、発光特性を劣化しているとの知見を得た。したがって、良好な発光特性を得るには少なくとも表面荒れを起こさない条件でエッティングすることが重要であるとの結論に達した。

#### 【0025】

そこで、表面荒れを起こさないエッチャントを種々試したが、(111)Te面については適当なエッチャントを見出すことはできなかった。

#### 【0026】

一方、(111)Te面以外の面では、臭化水素酸やBr-メタノール系などのエッチャントでエッティングすることにより、比較的平坦な表面状態を得ることができることが確認された。

#### 【0027】

また、(111)Zn面、(001)面、または(011)面においては、10度以内で傾いた基板を臭化水素酸やBr-メタノール系などのエッチャントでエッティングすることにより表面荒れのない平坦な表面を得ることができた。

#### 【0028】

以上の研究結果から、

- 1) 化合物半導体結晶基板が、ZnTe, ZnSe, ZnOの何れかにする。
- 2) エッティング後に平坦な面が得られる面方位の基板面は、(111)Zn面、(001)面、または(011)面であるようとする。
- 3) エッティング後に平坦な面が得られる面方位の基板面は、(111)Zn面、(001)面、または(011)面から10度以内の角度で傾けるようとする。
- 4) 拡散源を配置する前に、基板表面を化学的にエッティングする。
- 5) 上記化学的エッティングは、臭素酸系、または臭素系のエッチャントで行う。

#### 【0029】

という条件を満たす場合に良好な発光特性を有する光電変換機能素子を安定し

て製造することができるとの知見に基づいて本発明を完成したものである。

### 【0030】

#### 【発明の実施の形態】

本発明に係る光電変換機能素子用基板の製造方法および光電変換機能素子の作製方法の実施形態を説明する。

### 【0031】

#### (第1の実施形態)

本実施形態では、まず、融液成長法で得られた転位密度が500個以下のZnTe結晶を、(111)Zn面、(111)Te面、(001)面、(011)面で切断した4種類の試料(基板)を用意した。

### 【0032】

なお、互いに(111)面に属する(111)Zn面と(111)Te面は、試料表面を塩酸処理した際に現れる表面ピットの状況から判別した。

### 【0033】

そして、各試料の表面を研磨(ラッピング)後、臭化水素酸系エッチャント(例えば、臭化水素酸:100ml/1+臭素:5ml/1)で表面を数ミクロン除去した。

### 【0034】

なお、エッチャントは臭素系の3%臭素-メタノール等であってもよい。

### 【0035】

その後、各試料を真空蒸着装置に収容して、 $2 \times 10^{-6}$ Torr以下の真空度まで真空排気し、拡散源としてのA1を各試料の表面にEB(エレクトロンビーム法)加熱により厚さ1,000~10,000Åの厚さ、好ましくは1,500~5,000Åの厚さで蒸着した。

### 【0036】

上記拡散源は、拡散プロセス中に試料表面から拡散源により形成される試料とは異なる導電型(例えば、試料がp型の場合はn型、試料がn型の場合はp型)を示す準位を補償する欠陥(空孔、または、当該空孔を含む欠陥)が形成されることを阻止する効果と、試料表面の不純物(例えば、O, Li, Ag, Cu, A

uの少なくとも一つ) をゲッタリングする効果がある。

【0037】

なお、ここでは拡散源はAlに限定されるものでなく、Alに代えてGa, Inまたは、それらを含む混合物としたり、Cl, Br, Iまたは、それらを含む混合物としてもよい。

【0038】

次いで、表面にAlを蒸着した各試料を拡散炉に収容して、窒素雰囲気中で420℃, 16時間の条件で熱拡散を行った。そして、前記熱拡散処理後に、試料の裏面に無電解メッキ液により電極としての金メッキを施した。さらに、メッキ後に合金化熱処理を行って、光電変換機能素子としての発光ダイオードを作製した。

【0039】

そして、上述のようにして4種類の試料から作製した各発光ダイオードについて、表面側に残ったAlと裏面側に形成した金メッキとを電極として通電することにより発光特性等を評価した。

【0040】

その結果、(111)Te面に作製した発光ダイオードはリーク電流が大きく、非常に小さなスポット状にのみ緑色発光を観察できるのみであり、発光特性には劣っていた。一方、その他の(111)Zn面、(001)面、(011)面の試料表面に作製した発光ダイオードは、表面全面で緑色の発光を確認することができ、発光特性が良好であることを確かめることができた。

【0041】

(第2実施形態)

本実施形態では、融液成長法で得られた転位密度が5000個以下のZnTe結晶を、(111)Zn面、(111)Te面、(001)面、(011)面からそれぞれ10度のオフアングルで切断した4種類の試料(基板)を用意した。

【0042】

なお、傾ける角度は10度に限らず、10度以内であればよい。

【0043】

また、互いに(111)面に属する(111)Zn面と(111)Te面は、第1の実施形態と同様に試料表面を塩酸処理した際に現れる表面ピットの状況から判別した。

#### 【0044】

そして、各試料について上記第1の実施形態と同様の手順で光電変換機能素子としての発光ダイオードを作製した。

#### 【0045】

このようにして4種類の試料から作製した各発光ダイオードについて、表面側に残ったAlと裏面側に形成した金メッキとを電極として通電することにより発光特性等を評価した。

#### 【0046】

その結果、(111)Te面に作製した発光ダイオードでは発光しない部位が存在し、発光した部位においても弱い緑色光であり、発光特性は劣っていた。

#### 【0047】

一方、その他の(111)Zn面、(001)面、(011)面の試料表面に作製した発光ダイオードは、表面全面で緑色の発光を確認することができ、発光特性が良好であることを確かめることができた。

#### 【0048】

このように、上記第1、第2の実施形態の係る光電変換機能素子の製造方法によれば、基板面方位を限定することにより、発光特性が良好な発光ダイオードを安定して製造することができる。

#### 【0049】

なお、上記実施形態では、光電変換機能素子として発光ダイオードを作製する場合についても述べたが、これに限らずレーザダイオード等その他の光電変換機能素子の製造にも適用可能である。

#### 【0050】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、周期表第12(2B)族元素及び第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、基板とは異なる導電性を示す拡散層を基板表

面に配置し、拡散により p n 接合を形成する光電変換機能素子用基板の製造方法であって、エッチング後に平坦な面が得られる面方位の基板面に上記拡散源を配置するようにしたので、基板面方位を限定することにより高効率の光電変換機能素子を安定して製造することができるという効果がある。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 周期表第12（2B）族元素及び第16（6B）族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、熱拡散によりp-n接合を形成することにより光電変換機能素子を安定して作製できる光電変換機能素子用基板の製造方法を提供する。

【解決手段】 周期表第12（2B）族元素及び第16（6B）族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、基板とは異なる導電性を示す拡散源を基板表面に配置し、拡散によりp-n接合を形成する光電変換機能素子用基板の製造方法であって、エッチング後に平坦な面が得られる面方位の基板面に上記拡散源を配置するようにした。

【選択図】 なし

特平11-282011

出願人履歴情報

識別番号 [000231109]

1. 変更年月日 1993年12月 8日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

氏 名 株式会社ジャパンエナジー